ÜBER DIE

CHEMISCHEN WIRKUNGEN DER DIFFUSION

INAUGURAL-DISSERTATION

der

MEDICINISCHEN FACULTÄT

der

UNIVERSITÄT ROSTOCK

vorgelegt von

ALBRECHT KOSSEL

aus Rostock

pract. Arzt, Assistent am physiologisch-chemischen Institut
zu Strassburg i. Elsass.

STRASSBURG,
KARL J. TRÜBNER,
1878.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0220

Graham zeigte in seinen Untersuchungen [1]) über die Diffusion von Flüssigkeiten, dass in gewissen Salzlösungen, wenn man sie der Diffusion oder der Dialyse (Membrandiffusion) unterwirft, eine Aenderung in dem Verhältniss der Bestandtheile des Salzes zu einander hervorgerufen werden kann. Das Salz wird hiebei theilweise oder vollständig in einen leichter diffusiblen und einen schwerer diffusiblen Theil gespalten; ersterer geht ins Diffusat über, letzterer bleibt im Rückstand.

Graham wies zugleich mit wenigen Worten darauf hin, dass diese Zersetzung für die Erklärung gewisser physiologischer Vorgänge wichtig werden könne. Er erwähnte die Bildung freier Salzsäure im Magensaft und deutete die Möglichkeit an, sie als einen Vorgang aufzufassen, welcher der Abtrennung von Säure aus einer Salzlösung durch Dialyse analog sei. Er bezeichnet indess diese physiologischen Vorgänge nicht als eine einfache Dialyse, nicht als einen rein physikalischen Vorgang, sondern er glaubt noch eines nebenher verlaufenden Processes zu bedürfen, welcher die Salze des Organismus dieser Zerlegung zugänglich macht. Er hebt hervor, dass selbst bei solchen Verbindungen, welche fast unzersetzt diffundiren, diese Zersetzung dadurch herbeigeführt werden könne, dass einer ihrer Bestandtheile in den colloidalen Zustand übergeführt werde (z. B. das Eisenchlorid). „Die Herbeiführung des Colloidal-Zustandes bildet möglicherweise bei manchen analogen organischen Zersetzungen eine Phase derselben.“ [2])

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 77, 80, 121.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 121, S. 70.

Auch Lehmann[1]) glaubte diese Zersetzungen benutzen zu können, um die ungleiche Vertheilung von Säure und Alkali, von Kali und Natron im Thierkörper zu erklären. Er betonte, dass das leicht diffusible Kali in den sauren Organflüssigkeiten und Sekreten vorherrsche und suchte das Verständniss dieser Fakta auf dem vorerwähnten, rein physikalischen Wege.

Maly suchte in mehreren Abhandlungen[2]) darzuthun, dass in Diffusionsvorgängen eine hinreichende Erklärung für die Bildung saurer Sekrete aus dem alkalischen Blutserum zu finden sei. Von der Bertholletschen Ansicht über die Theilung von Säuren und Basen in Salzgemischen ausgehend zeigte Maly, dass im Blutserum ein Ueberschuss von Säuren und die Mittel zur Säurebildung, speciell zur Bildung freier Salzsäure gegeben sind. Maly betrachtet die Magensaftdrüsen und die Nieren als Apparate, die durch physikalische Eigenschaften befähigt sind, aus dem Blutserum hier vorzugsweise Salzsäure, dort andre Säuren und saure Körper durch Diffusion abzutrennen.

Die hohe physiologische Bedeutung, welche der Zersetzung durch Dialyse beigelegt ist, hat Veranlassung dazu gegeben, dass ich diesen Vorgang einem experimentellen Studium unterworfen habe. Eine nähere Untersuchung desselben schien um so wünschenswerther, als die Dialyse in neuerer Zeit zur „Reinigung" verschiedener Substanzen eine ausgedehnte Anwendung gefunden hat, ohne dass die Art der Veränderungen, die sie hervorruft, allgemein richtig erkannt wäre.[3])

---

[1]) Gmelin-Kraut, Org. Chem., Bd. V, Zoochemie, S. 555—556. — Lehmann, Lehrb. der phys. Chemie, S. 348.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 164. — Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. I, S. 174.

[3]) Z. B. heisst es in einer Abhandlung Aronsteins, welche für mehrere andere Untersuchungen eine Basis wurde: um ein reines Albumin herzustellen, schien die Graham'sche Diffusionsmethode principiell die vollkommenste, «weil sie jede chemische Wirkung ausschloss und eine rein mechanische Trennung erstrebte.» (Arch. f. d. ges. Physiol. VIII, S. 75).

In Folgendem theile ich einige meiner Versuche mit. Da ich mit der Fortsetzung derselben beschäftigt bin, so hoffe ich später neue, ergänzende hinzufügen zu können.

Es sei mir gestattet, zunächst diejenigen Fälle von Zersetzung durch Diffusion anzuführen, welche ich in der Literatur verzeichnet fand.

Doppelt schwefelsaures Kali. Die Säure geht in doppelt so grosser Menge über, als in dem neutralen schwefelsauren Kali enthalten ist. Graham[1]) (77. S. 80.)

Alaun. Im Diffusat fand sich 28,27 schwefelsaures Kali und 71,73 p. C. Alaun. Graham. [2])

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak und Kali. Schwefelsaures Ammoniak wird abgetrennt. Graham.[3])

Schwefelsaure Alkalien in Gegenwart von Kalk. Es bildet sich schwefelsaurer Kalk. Graham.[4])

Essigsaure Thonerde. Thonerde mit wenig Essigsäure bleibt auf dem Dialysator zurück. Graham.[5])

Salzsaures Eisenoxyd. Nach Ueberführung des Eisens in den Colloidzustand (dadurch, dass Eisenoxydhydrat in dem Eisenchlorid gelöst wird) entweicht Salzsäure mit wenig Eisen. [6])

Ebenso verhält sich eine Eisenchloridlösung, wenn sie gekocht ist. Krecke.[7]) (S. unten.)

Essigsaures Eisenoxyd. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthält 94% Eisenoxyd 6% Essigsäure. Graham.[8])

Neutrales und basisch salpetersaures Eisenoxyd. Eine basischere Verbindung bleibt auf dem Dialysator zurück. Scheurer-Kestner.[9])

Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagne-

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 77, S. 80.
[2]) Loc. cit., S. 81.
[3]) Loc. cit., S. 82, Bd. 121, S. 30.
[4]) Loc. cit., Bd. 77, S. 83.
[5]) Loc. cit., Bd. 121, S. 42.
[6]) Loc. cit., Bd. 121, S. 45.
[7]) Journal f. prakt. Chemie, herausg. v. Kolbe [2] Bd. III, S. 293.
[8]) Loc. cit., S. 46.
[9]) Annales de chimie et de physique, 3me série, t. LXX, S. 114.

sium, Eisenchlorür, in Gegenwart von Milchsäure, Chlornatrium und Chlorcalcium in Gegenwart von phosphorsaurem Natron. Freie Salzsäure ist in der diffundirten Flüssigkeit nachweisbar. Maly.[1])

Kalium-Vanadylosulfat. Vanadylosulfat diffundirt schneller als Kaliumsulfat. Gerland.

Saures Vanadylosulfat verliert Schwefelsäure.[2]) Gerland. —

Es geht aus den bisherigen Untersuchungen über die Zersetzung durch Dialyse hervor, dass die Fähigkeit, diese Zersetzung einzugehn, bei verschiedenen Substanzen eine äusserst verschiedene ist. Es liegt nahe, die Bedingungen für die Zersetzbarkeit eines Salzes durch Dialyse darin zu suchen, dass einer seiner Bestandtheile ein leicht diffusibler, ein andrer ein schwer diffusibler ist. Allein schon die Thatsache, dass die salzsaure Thonerde — wie Graham angibt — unzersetzt diffundirt, während das doppelt schwefelsaure Kali durch Dialyse in hohem Maasse zersetzt wird, zeigt, dass dieser Umstand nicht der allein maassgebende ist.

Eine befriedigende Erklärung für diese Vorgänge scheint sich zu bieten, wenn man sie mit den Resultaten vergleicht, welche über die chemischen Wirkungen des Wassers und über die Constitution wässeriger Salzlösungen gewonnen sind.

Bereits Berthollet zeigte, dass das Wasser in gewissen Fällen eine seiner Menge proportionale chemische Wirkung ausübt, und dass es im Stande ist, chemische Verbindungen zu lösen.[3])

Dieselbe Zersetzung des sauren schwefelsauren Kalis, welche Graham später durch Dialyse hervorrief, erhielt Berthollet durch alleinige Wirkung des Wassers.[4])

Mit Hülfe themochemischer Methoden untersuchten

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 173, S. 246.; Zeitschr. für physiol. Chemie, herausg. von Hoppe-Seyler, Bd. 1, S. 177.

[2]) Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. 1877, S. 2115.

[3]) Statique chimique, Paris 1803, t. I., Section V, Chap. I.

[4]) Loc. cit., Sect. V, Chap. I, § 201.

später andere Forscher, besonders Berthelot die Constitution von Salzlösungen.

Auch er wies in der wässrigen Lösung vieler Salze eine Zersetzung nach, welche zunimmt mit der Wassermenge, und abnimmt mit der Menge überschüssiger Säure oder Basis. [1])

Berthelot fand, dass die Lösung des Kaliumdisulfates zu betrachten ist, als Lösung von Kaliumdisulfat, Kaliumsulfat und Schwefelsäure. [2])

Da die Zersetzungsprodukte der Salze ein Diffusionsvermögen haben, welches mehr oder weniger von dem des ursprünglichen Salzes verschieden ist, so muss das Diffusat einer solchen Lösung eine Zusammensetzung erhalten, welche von derjenigen der ursprünglichen Lösung abweicht.

Da ferner die Zersetzung dieser Salze zunimmt, wenn die Menge der überschüssigen freien Säure oder Basis abnimmt, so muss ein weiterer Theil des Salzes in Zersetzung treten, wenn die durch Zersetzung des Salzes gebildete freie Säure oder Basis durch Diffusion fortgeschafft wird, d. h. wenn sie schneller diffundirt, als das ursprüngliche Salz. Wenn z. B. aus der Lösung von saurem schwefelsauren Kali ein Bruchtheil der Schwefelsäure durch Diffusion fortgeschafft ist, so wird ein weiterer Theil des Kaliumdisulfates in Kaliumsulfat und Schwefelsäure zersetzt.

Wenn diese Erörterung eine richtige ist, so ist der in Rede stehende Vorgang nicht in allen Fällen als eine rein mechanische Trennung aufzufassen, sondern in gewissen Fällen als eine chemische Zersetzung, hervorgerufen durch die Diffusion, welche das Gleichgewicht der in wässeriger Lösung bestehenden Verbindungen stört. Jedenfalls lässt sich aus den angegebenen Verhältnissen erkennen, dass das Studium der Zersetzung durch Dialyse stets ausgehn muss von den Veränderungen, die durch das Lösungsmittel selbst hervorgerufen werden.

---

[1]) Comptes rendus 1875, 81, 844.

[2]) Comptes rendus 1872, 75, 207.

Aehnliche Gesichtspunkte für die Betrachtung dieses Vorganges sind bereits von Wiedemann [1]) und Horstmann [2]) angedeutet.

Nach Obigem musste es besonders von Interesse sein, die Dialyse solcher Verbindungen zu studiren, bei denen die Zersetzung in wässeriger Lösung bereits untersucht ist. Ein solcher Fall bot sich in dem salzsauren Eisenoxyd.

Versuch I. Die Wirkung der Diffusion auf eine Eisenchloridlösung, in welcher das Eisenoxyd bereits eine Umwandlung erlitten hat, ist schon von Graham [3]) und von Krecke [4]) beobachtet. Ersterer bemerkte, dass aus diesen Lösungen, nachdem dieselben mit colloidalem Eisenoxyd in Berührung gewesen waren, Salzsäure mit wenig Eisen entweicht, letzterer hatte die Dialyse einer solchen Lösung ausgeführt, in welcher durch Kochen eine Zersetzung herbeigeführt war. Krecke fand in der ursprünglichen Lösung:

39,2 p. C. Fe.	berechnet:	34,5 p. C. Fe.
60,8 p. C. Cl.		65,5 p. C. Cl.
100,0		100,0

Im Dialysate:

Nach 1 Tag.	Nach 2 Tag.	Nach 4 Tag.	Nach 6 Tag.
p. C. Fe 24,5	15,9	11,6	6,4
p. C. Cl 75,5	84,1	88,4	93,6
100,0	100,0	100,0	100,0

Wiedemann [5]) fand nun später durch eine Messung des Magnetismus von mehr oder weniger verdünnten Eisenchloridlösungen, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur in solchen Lösungen, welche weniger als 0,806 Grm. Eisen in 10 Ccm. enthalten, eine Zersetzung vorhanden ist, die mit der Verdünnung zunimmt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, [2] 9, S. 148.

[2]) Neues Handwörterb. der Chemie, herausgeg. von Fehling. Artikel «Dissociation.»

[3]) Loc. cit.

[4]) Loc. cit.

[5]) Loc. cit.

Mit Rücksicht auf diese Thatsache wurde die Dialyse einer unveränderten Eisenchloridlösung untersucht.

Käufliches Eisenchlorid wurde in wenig Wasser gelöst, auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingeengt, die Krystalle ausgepresst, in Wasser gelöst. Eine Analyse [1]) dieser Lösung ergab in 7,557 Grm. Flüssigkeit 1,192 Grm. Eisenoxyd und 1,5990 Grm. Chlor. Hieraus wurde das Verhältniss zwischen Eisen und Chlor berechnet:

	Gefunden.	Berechnet.
Fe.	34,3	34,5
Cl.	65,7	65,5
	100,0	100,0

Diese Lösung wurde der Dialyse durch Pergamentpapier gegen ein Liter destillirten Wassers unterworfen. Nach Ablauf der Stundenzahl, welche in jeder Colonne der folgenden Tabelle angegeben ist, wurde die Aussenflüssigkeit erneuert.

[1]) Das Eisen wurde als Eisenoxyd gewogen, die Salzsäure mit Silberlösung titrirt.

Tabelle I.

Anzahl der seit Beginn des Versuchs verflossenen Stunden.	Procentgehalt an Eisen und Chlor		Verhältniss von Eisen zu Chlor		Bemerkungen.
	der Innenflüssigkeit.	der Aussenflüssigkeit.	in der Innenflüssigkeit.	i. d. Aussenflüssigkeit.	
0			Fe 34,29 Cl 65,71 100,00		
17		Fe 0,631 Cl 1,286		Fe 32,96 Cl 67,04 100,00	Zunahme der Innenflüssigkeit 130 Ccm.
25		Fe 0,132 Cl 0,293		Fe 31,1 Cl 68,9 100,0	Zunahme der Innenflüssigkeit 50 Ccm.
49		Fe 0,126 Cl 0,291		Fe 30,2 Cl 69,8 100,0	Zunahme der Innenflüssigkeit 130 Ccm.
97		Fe 0,0253 Cl 0,129		Fe 16,4 Cl 83,6 100,0	Zunahme der Innenflüssigkeit 285 Ccm.
112	Fe 0,483 Cl 0,506		Fe 48,8 Cl 51,2 100,0		Nach 112 St. wurden aus der Innenfl. 200 Ccm. herausgenommen und untersucht, die Aussenflüssigkeit erneuert.
217	Fe 0,301 Cl 0,105		Fe 74,1 Cl 25,9 100,0		Die Aussenfl. wurde während dieser Zeit 5-mal erneuert, aus der Innenfl. wurden verschiedene Male grössere Mengen herausgenommen, da dieselbe bedeutend zunahm.
					Nach 169 St. ist in der Aussenfl. weder durch Salzsäure u. Ferrocyankalium noch durch Ammoniak Eisen nachzuweisen, mit Silberlösung dagegen entsteht eine deutl. Trübung. 1)

[1]) Die im Dialysator zurückgebliebene Flüssigkeit verhielt sich so, wie es von einer Lösung von Eisenoxydhydrat in Eisenchlorid beschrieben wird. Sie sah opalisirend aus, setzte nach 10wöchentlichem Stehen nur einen unbedeutenden Niederschlag ab. Mit concentrirten Säuren gab sie einen starken, gut filtrirbaren, pulverigen, ockergelben Niederschlag, während die darüberstehende Flüssigkeit völlig ungefärbt war. Der Niederschlag löste sich nach mehrtägigem Stehen in der Kälte, sofort beim Erhitzen. Auch mit einigen Salzen (Kochsalz, schwefelsaure Magnesia) gab sie Fällungen.

Der Versuch zeigt, dass eine Lösung von salzsaurem Eisenoxyd durch Dialyse zerlegt wird, indem mehr Salzsäure diffundirt, als dem diffundirten Eisenoxyd aequivalent ist. Es ist ferner ersichtlich, dass die Zerlegung der Eisenchloridlösung mit der Zeit zunimmt; zugleich nimmt in Folge des starken Diffusionsstroms in die Zelle hinein ihre Concentration ab.

Dieses Resultat steht im Einklange mit der von Wiedemann bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Zersetzung des Eisenchlorids in wässeriger Lösung und mit der Thatsache, dass diese Zersetzung durch Verdünnung gesteigert wird. Sie darf also als eine Stütze der oben ausgesprochenen Vermuthungen gelten.

Versuch II. Ein anderer Versuch wurde an einer Lösung von Chlormagnesium ausgeführt. Das Präparat war durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Salzsäure erhalten; eine Analyse [1]) desselben ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Mg.	25,7	25,2
Cl.	74,3	74,8
	100,0	100,0

Der Versuch wurde ebenso angestellt, wie der vorgehende.

Tabelle II.

Stunden seit Beginn des Versuchs.	Procentgehalt an Magnesium und Chlor		Auf 100 Chlor sind gefunden an Magnesium		Bemerkungen.
	in der Innenflüssigk.	in der Aussenflüssigk.	in der Innenflüssigkeit.	i. d. Aussenflüssigkeit.	
0	7,70 Mg [2]) 22,23 Cl		34,6 [4])		Zunahme der Innenflüssigk. 138 Ccm.
12		0,452 Mg [3]) 1,371 Cl		33,0	Zunahme der Innenflüssigk. 26 Ccm.
24		0,1028 Mg [3]) 0,2907 Cl		35,4	
36		0,07666 Mg [3]) 0,13152 Cl		35,0	Zunahme d. Innenflüssigk. nicht bemerkbar.
48	0,10275 Mg [3]) 0,346 Cl	0,01973 Mg [3]) 0,05399 Cl	29,7	36,5	

[1]) Das Magnesium wurde als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen, die Salzsäure mit Silberlösung titrirt.

[2]) Gewichtspr. [3]) Volumpr. [4]) berechnet 33,8 (f. $MgCl_2$.)

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass auch hier eine Zersetzung stattgefunden hatte, wenn auch in geringerem Grade. Vergleicht man diesen Versuch mit dem vorhergehenden, so sieht man, dass das Verhältniss zwischen Säure und Basis sich in umgekehrtem Sinne ändert, dort diffundirt die Säure, hier die Basis schneller.

Versuch III. Die Erwägung, dass die Doppelsalze der zerlegenden Einwirkung des Wassers besonders ausgesetzt sind, führte zu einem Versuch über die Dialyse des Brechweinsteins. Die zu untersuchende Brechweinsteinlösung ergab bei der Analyse. [1])

	Gefunden.	Berechnet.
Sb.	37,65 p. C.	37,41 p. C.
K.	13,04 p. C.	11,99 p. C.

Dieser Versuch — in seiner Anordnung den vorhergehenden gleich — ergab folgendes Resultat.

---

[1]) Das Antimon wurde nach folgender, mir von Herrn Professor Hoppe-Seyler vorgeschlagenen Methode bestimmt.

Dieselbe beruht auf der Beobachtung des Herrn Professor Hoppe-Seyler, dass das rothe durch Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelantimon in zugeschmolzenen Glasröhren auf ca. 180° erhitzt sich in Krystalle der schwarzen wasserfreien Modification umwandelt.

Die Lösung in welcher das Antimon bestimmt werden soll, wird mittelst eines langen Trichters in eine unten zugeschmolzene, oben zu einem trichterförmigen Ansatz ausgezogene Glasröhre gebracht. Durch ein dünn ausgezogenes bis auf den Boden der Glasröhre reichendes Rohr wird in die Lösung langsam Schwefelwasserstoff eingeleitet. Wenn alles Antimon gefällt wird, werden die Theilchen des Niederschlages, welche dem Einleitungsrohre anhaften mit einigen Tropfen Schwefelammon abgespült, das Einleitungsrohr herausgezogen und die Flüssigkeit angesäuert. Die Glasröhre wird jetzt am Halse des trichterförmigen Ansatzes zugeschmolzen und im Oelbade mehrere Stunden auf 190° erhitzt. Die Umwandlung ist jetzt vollständig geschehen, die Röhre wird geöffnet, das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser und dann mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, bei 100° getrocknet und als $Sb_2 S_3$ gewogen.

Das Kalium wurde in der ursprünglichen Flüssigkeit bestimmt, indem das Filtrat vom Schwefelantimon eingedampft und der Rückstand als weinsaures Kali gewogen wurde. In den übrigen Portionen wurde das Kalium als K_2SO_4 gewogen.

Tabelle III.

Stundenzahl seit Beginn des Versuchs	Procentgehalt an Antimon und Kalium bezogen auf die gelöste Substanz (bei 100° getrocknet).		Auf 100 Theile Antimon sind gefunden an Kalium		Bemerkungen.
	in der Innenflüssigkeit.	in der Aussenflüssigkeit.	in der Innenflüssigkeit.	in der Aussenflüssigkeit.	
0	Sb 37,65 K 13,04		34,63		
12	--	Sb 36,43 K 15,58	—	42,77	Die Aussenflüssigkeiten lieferten beim Eindampfen sämmtlich Krystalle von rein weisser Farbe, die beim Trocknen bei 100° undurchsichtig wurden. Die letzte Innenflüssigkeit liess beim Eindampfen ein schwer lösliches graues Pulver zurück.
24	—	Sb 38,34 K 14,12	—	36,83	
36	—	Sb 35,95 K 16,38	—	45,56	
48	--	Sb 35,52 K verloren	—	—	
60	Sb 48,62 K 15,57	Sb 39,58 K 23,06	31,88	60,03	

Wenn auch die Verhältnisse, die bei der Diffusion des Brechweinsteins eintreten, durch diesen Versuch noch nicht klar gestellt sind und dieser Versuch einer Wiederholung bedarf, so habe ich ihn dennoch mittgetheilt, da aus ihm hervorgeht, dass das Verhältniss von Antimon zu Kalium durch die Dialyse geändert wird, indem das Kalium schneller als das Antimon in die Aussenflüssigkeit übergeht. —

Nachdem diese Zersetzung bei einigen einfacheren und bekannteren Verbindungen experimentell untersucht war, waren einige Anhaltspunkte gewonnen für das Studium der analogen Erscheinungen bei physiologisch wichtigeren Verbindungen.

Die Eiweisskörper schienen zu ähnlichen Versuchen besonders geeignet zu sein, da einerseits ihre Bindungen sehr schwache sind, da sie andrerseits äusserst langsam diffundiren. Ueber die Constitution der wässerigen Lösung ihrer Verbindungen mit anderen Körperu scheinen keinerlei Beobachtungen vorzuliegen. Dagegen war es schon seit lange bekannt, dass aus den unlöslichen Verbindungen des Albumins mit den schweren Metallen das Metall durch Auswaschen theilweise entfernt wird.

Es wurde für den ersten Versuch in dieser Richtung die Verbindung des Syntonins mit Quecksilberchlorid gewählt, da sie durch ihre geringe Löslichkeit das Studium der genannten Erscheinungen bedeutend erleichterte.

Das bei den folgenden Versuchen angewandte Syntonin wurde dargestellt durch Extraktion zerkleinerter und ausgewaschener Pferde-Muskeln mittelst Salzsäure. Der Extrakt wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und von Neuem in Salzsäure gelöst.

Versuch IV. Um die Einwirkung, welche das Wasser selbst auf die genannte Verbindung ausübt, zu studiren, wurde folgender Versuch ausgeführt.

Es wurden mehrere Syntoninlösungen von verschiedener Concentration doch von demselben Gehalt an Eiweiss mit einer gleichen Menge Quecksilberchlorid gefällt und dann die

Menge des in Lösung gebliebenen Quecksilbers und Chlors bestimmt. Die angewandte Syntoninlösung enthielt 0,722 p. C. festen Rückstandes (bei 100° getrocknet). Die Quecksilberchloridlösung war nahe zu eine kalt gesättigte.

50 Ccm. der Syntoninlösung wurden mit einer bestimmten Menge Wasser versetzt und 50 Ccm. Quecksilberchlorid-Lösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit blieb 20 Stunden mit dem Niederschlag in Berührung; nach dieser Zeit wurde derselbe abfiltrirt und das Filtrat analysirt. [1]) Das Resultat war Folgendes:

Gesammtmenge des Wassers.	In Lösung gebliebenes Quecksilber.	In Lösung gebliebenes Chlor.
100	1,1543	0,428
112,5	1,1680	0,439
118,8	1,1844	0,449
125	1,1954	0,446
150	1,2297	0,461

Es zeigte sich, dass desto mehr Chlor und Quecksilber in Lösung blieb, je grösser die Menge des angewandten Wassers war, und dass diese Einwirkung des Wassers selbst noch bei einer geringen Zunahme der Wassermenge deutlich bemerkbar war. In dem Aequivalentverhältniss zwischen der Menge des in Lösung gebliebenen Chlors und Quecksilbers liess sich eine constante Aenderung nicht bemerken; vielleicht nur desshalb nicht, weil eine solche Aenderung innerhalb der Fehlergrenzen fiel. Das Aequivalentverhältniss zwischen Quecksilber und Chlor schwankte innerhalb der Werthe $\frac{1}{2{,}086}$ und $\frac{1}{2{,}125}$. Es konnte also nach diesem Versuch die Einwirkung des Wassers noch nicht als zersetzende gelten, vielmehr blieb hier die Möglichkeit, dass es sich einfach um eine Lösung des Quecksilberchlorid-Eiweisses handele. —

[1]) Das Quecksilber konnte aus den Filtraten direkt als Schwefelquecksilber gefällt werden. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber war farblos und enthielt kein Quecksilber mehr, in demselben wurde das Chlor mit Silberlösung titrirt.

Versuch V. Für einen weiteren Versuch wurde diese Verbindung in trockenem Zustande dargestellt.

400 Ccm. einer Syntoninlösung, welche mit kohlensaurem Kalk eingedampft 1,45% festen Rückstand liess, und welche 0,172% Cl enthielt, wurden mit 100 Ccm. einer Quecksilberchloridlösung versetzt, welche bei der Analyse 3,377% Hg ergab.

Der entstehende Niederschlag wurde abfiltrirt, zwischen Fliesspapier ausgepresst, fein zerkleinert und über Schwefelsäure getrocknet. Er liess sich dann zu einem Pulver zerreiben, welches unter der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet wurde. Diese Masse wurde in 3 Theile getheilt.

a) Im ersten Theil wurde der Gehalt an Chlor und Quecksilber bestimmt.[1]) Es ergab sich 10,29% Hg und 8,86% Cl.

Rechnet man auf ein Aequivalent Quecksilber 4 Aequivalente Chlor, so ergeben sich für die gefundenen 10,29% Hg 7,30% Cl, eine Zahl, die von dem gefundenen Chlorgehalt um 1,56% abweicht. Dieser Umstand erscheint bemerkenswerth, wenn man bedenkt, dass der Niederschlag aus salzsaurer Lösung gefällt und nicht ausgewaschen war.

b) Ein zweiter Theil wurde mit der zehnfachen Menge Wasser mehrere Tage bei einer Temperatur, die wenig um + 4° schwankte, digerirt. Das Filtrat wurde analysirt.

Mit kohlensaurem Kalk eingedampft, liess die Flüssigkeit 0,159% festen Rückstand.

Die Lösung enthielt 0,026% Hg und 0,0384% Cl. Bezieht man diese Zahlen auf den festen Rückstand, so ergiebt sich folgender Gehalt desselben an Quecksilber und Chlor:

---

[1]) Das Quecksilber wurde bestimmt, indem die Queksilberchlorid-Eiweiss-Verbindung mit Natronlauge längere Zeit erhitzt wurde. Alles Quecksilber fiel zu Boden. Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelquecksilber gewogen.

Das Chlor wurde nach dem Veraschen theils mit Soda und Salpeter, theils mit Silberlösung titrirt, theils als Chlorsilber gewogen.

16,37% Hg und 24,15% Cl.

Hier steht das Hg zum Cl nahezu in dem Aequivalentverhältniss 1 : 8 (berechnet 23,24% Cl), auch hier ist ein Ueberschuss von Chlor vorhanden.

c) Ein dritter Theil wurde mit einer geringen Menge Wasser in eine Diffusionszelle gebracht und der Dialyse unterworfen. Das Dialysat enthielt:

0,0148% Cl und 0,0215% Hg.

Eiweiss war im Diffusat nicht nachzuweisen. Wenn auch bei der geringen Menge der noch zu Gebote stehenden Substanz die Analysen auf eine grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen können, so scheint sich doch auch aus ihnen ein annäherndes Aequivalentverhältniss zwischen Quecksilber und Chlor zu ergeben. Rechnet man auf ein Aequivalent Quecksilber 4 Aequivalente Chlor, so findet man für Chlor die Zahl 0,0153% (Analyse: 0,0148%). —

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass das Wasser und demgemäss auch die Dialyse eine zersetzende Wirkung auf das Quecksilberchlorid-Eiweiss ausüben, indem sie demselben Salzsäure und Quecksilberoxyd entziehen.

Versuch IV. Weitere Versuche wurden an einer löslichen Albuminverbindung des thierischen Organismus angestellt. Die im Blutserum enthaltene Verbindung von Eiweiss mit kohlensaurem Natron — deren Existenz nicht mehr zweifelhaft ist, seitdem erkannt wurde, dass das Eiweiss auch als Säure an chemischen Processen betheiligt sein kann, — wurde der Dialyse unterworfen, um zu prüfen, ob auch hier eine Zerlegung stattfinde.

Es war bereits von Aronstein[1]) und Alexander Schmidt[2]) gezeigt, dass das Serumeiweiss durch Dialyse des kohlensauren Satzes beraubt werden könne. Indess musste nach diesen Untersuchungen unentschieden bleiben, ob nicht eine dem kohlensauren Natron aequivalente Menge Eiweiss dialysire.

Die folgenden Versuche waren desshalb darauf gerichtet,

[1]) Archiv für die gesammte Physiologie, Bd. VIII, S. 75.

[2]) Archiv für die gesammte Physiologie Bd. XI, S. 1.

das Verhältniss zwischen CO_2 und Eiweiss im Dialysat zu ermitteln.

Zu dem Zwecke wurde Pferdeblutserum der Dialyse durch Pergamentpapier mit täglich 1—2mal gewechseltem Aussenwasser unterworfen. Das Dialysat wurde eingedampft, die eingedampfte Masse reagirte in allen Fällen ziemlich stark alkalisch. Der beim Eindampfen ausgeschiedene Niederschlag wurde getrocknet, verascht und die Asche dem von Gewicht des Niederschlages abgezogen. Die Differenz wurde als Eiweiss in Rechnung gezogen.

Das Filtrat wurde in 2 gleiche Theile getheilt. Der erste Theil wurde mit Alkohol gefällt, der Niederschlag gab das in Lösung gebliebene Albumin an, im zweiten Theil wurde die CO_2 nach der Methode von Hoppe-Seyler[1]) bestimmt.

In dieser Weise wurden 2 Analysen ausgeführt.

a) Pferdeblutserum 3 Tage lang der Dialyse unterworfen.

Analyse des Diffusats:

Beim Eindampfen ausgeschieden (aus 100 Ccm. des Diffusates):	0,1275	Grm.
Asche derselben:	0,0735	„
Differenz:	0,0540	
Aus 50 Ccm durch Alkohol gefällt:	0,0050	
ergibt für 100 Ccm.:	0,0100	Grm.
Gesammt Eiweiss:	0,0640	„
Gesammt Kohlensäure:	0,2020	„

b) Pferdeblutserum 5 Tage lang der Dialyse unterworfen.

Analyse des Diffusates:

Beim Eindampfen ausgeschieden (aus 100 Ccm. des Diffusates):	0,3720	„
Asche derselben:	0,2600	„
Differenz:	0,1120	Grm.

Der Niederschlag durch Alkohol ist unwägbar

Gesammt Eiweiss:	0,1120	Grm.
Gesammt Kohlensäure:	0,4330	Grm.

[1]) Hoppe-Seyler, Handb. d. phys.- u. path.-chem. Analyse, S. 295.

c) Ein dritter Versuch wurde ausgeführt, um zu prüfen, ob diffusible organische Stoffe vielleicht durch das Kochen mit Salzsäure zersetzt werden und einen Einfluss auf die Menge der gefundenen Kohlensäure ausüben.

Es wurde eine Portion eines eingedampften Dialysates in 2 gleiche Theile getheilt, in dem einen wurde die Kohlensäure durch Kochen mit Salzsäure ausgetrieben, (a) in dem andern (ebenfalls mit Salzsäure versetzten) Theil (b) durch 6stündiges Hindurchleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur.

a) ergab 0,077 Grm.
b) „ 0,081 „

Es ist ersichtlich, dass das Kochen die Menge der entwickelten Kohlensäure nicht vermehrt.

Die Temperatur war diesen Versuchen sehr günstig und so hielt sich die Flüssigkeit des ersten Versuchs im Dialysator noch lange unzersetzt. Nachdem 3 Wochen hindurch die äusssere Flüssigkeit täglich gewechselt war, konnte in der Asche kein kohlensaures Salz (und kein Chlor) mehr nachgewiesen werden, indess coagulirte die Flüssigkeit noch beim Kochen und auf Zusatz von Alkohol.

Da aus den gegebenen Zahlen ohne Weiteres ersichtlich ist, dass die Menge des dialysirten Albumins der Menge des kohlensauren Natrons nicht aequivalent sein kann, so ist aus diesen Versuchen der Schluss zu ziehen, dass auch die Verbindung des Albumins mit kohlensaurem Natron durch Dialyse zerlegt wird.

Strassburg, Buchdruckerei H. L. Kayser.